

DERWENT-ACC-NO: 2001-253640

DERWENT-WEEK: 200460

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dioxin removal method of waste water, comprises  
performing ultraviolet irradiation of waste  
water and  
decomposition-removal of dioxin by promotion  
oxidation  
treatment method, using ultraviolet rays and  
ozone

INVENTOR: NAKANISHI H; SHISHIDA K

PATENT-ASSIGNEE: TAKUMA KK[TAKU]

PRIORITY-DATA: 1999JP-233156 (August 19, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP <b><u>2001054795</u></b> A	February 27, 2001	JA
JP 3566143 B2	September 15, 2004	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2001054795A	N/A	1999JP-233156
August 19, 1999		
JP 3566143B2	Previous Publ	1999JP-233156
August 19, 1999		

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C02F1/32	20060101
CIPS	C02F1/58	20060101
CIPS	C02F1/72	20060101
CIPS	C02F1/78	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP **2001054795** A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Dioxin of waste water is removed by performing ultraviolet  
(UV)  
irradiation of waste water containing dioxin and decomposition-

removal of  
dioxin by performing promotion oxidation treatment method using UV  
rays, ozone  
and hydrogen peroxide.

USE - The invention is used for removing dioxin from waste water such  
as sewage  
disposals, industrial waste water or city sewage.

ADVANTAGE - The method effectively removes dioxin from waste water.

TITLE-TERMS: DIOXIN REMOVE METHOD WASTE WATER COMPRISE PERFORMANCE  
ULTRAVIOLET

IRRADIATE DECOMPOSE PROMOTE OXIDATION TREAT RAY OZONE

DERWENT-CLASS: D15

CPI-CODES: D04-A01; D04-A01K; D04-A01P; D04-B; D04-B10;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2001-076301

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-54795

(P2001-54795A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 2 F 1/72	1 0 1	C 0 2 F 1/72	1 0 1 4 D 0 3 7
1/32		1/32	4 D 0 3 8
1/58		1/58	A 4 D 0 5 0
1/78		1/78	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-233156

(22) 出願日 平成11年8月19日 (1999.8.19)

(71) 出願人 000133032

株式会社タクマ

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目3番23号

(72) 発明者 中西 英夫

兵庫県尼崎市金楽寺町2丁目2番33号株式会社タクマ内

(72) 発明者 宍田 健一

兵庫県尼崎市金楽寺町2丁目2番33号株式会社タクマ内

(74) 代理人 100090505

弁理士 中尾 充

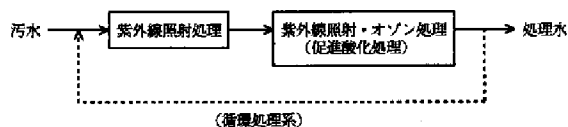
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚水中のダイオキシン類除去方法

## (57) 【要約】

【課題】汚水中に含まれるダイオキシン類やハロゲン化有機化合物を効果的に分解、除去する。

【解決手段】ダイオキシン類を含む汚水に紫外線照射処理を施した後、紫外線とオゾンとを併用した促進酸化処理法を用いて被処理水中のダイオキシン類を分解、除去する。さらに、過酸化水素を併用してもよい。酸化力の強いOHラジカルによってダイオキシン類は効果的に酸化除去される。またダイオキシン類の分解に必要なオゾン注入量が減少し、経済的にも有利である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ダイオキシン類を含む汚水に紫外線照射処理を施した後、紫外線とオゾンとを併用した促進酸化処理法を用いて被処理水中のダイオキシン類を分解除去することを特徴とする汚水中のダイオキシン類除去方法。

【請求項2】ダイオキシン類を含む汚水に紫外線照射処理を施した後、紫外線とオゾンと過酸化水素とを併用した促進酸化処理法を用いて被処理水中のダイオキシン類を分解除去することを特徴とする汚水中のダイオキシン類除去方法。

【請求項3】請求項1または2記載の汚水中のダイオキシン類除去方法をダイオキシン類を含む汚水に反復して施すことを特徴とする汚水中のダイオキシン類除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、最終処分場浸出水、各種産業廃水、都市下水等の汚水処理において、汚水中に含まれるダイオキシン類を効果的に除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から前記したような汚水は、生物的处理、凝集沈殿、活性炭処理等各種処理方法を単独あるいは適宜に組み合わせることにより処理されていた。ところで、近年その混入が各地で大きな社会問題を引き起こしているダイオキシン類は、水に対する溶解度が極めて低く、多くが有機物質や浮遊物質(SS)などに吸着された状態で存在することが判明している。従って、従来は汚水から浮遊物質を除去し、さらに活性炭処理などの高濃度処理を施して除去していた。しかし、従来の処理方法は、一般に効率が低く、かつ処理に伴って発生する汚泥中にダイオキシン類が濃縮される不完全なものであった。

【0003】そこで、ダイオキシン問題を解決する方法として紫外線、オゾン、過酸化水素等を併用した促進酸化処理法が検討されるようになった。この促進酸化処理法は、オゾン、紫外線、過酸化水素等を併用して強力な酸化剤であるOHラジカルを発生させ、発生したOHラジカルにより水中の汚染物質を酸化分解させることを基本原理とする。そして、微量汚染物質を分解する作用があり、2次廃棄物の発生がなく、処理効果が脱臭、脱色、殺菌、有機部物の分解等に関し複合的な作用効果を奏するという従来技術にない特徴がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、オゾンと紫外線とを併用する促進酸化処理法には、オゾンが不飽和結合部と選択的に反応すること、OHラジカルがC-H結合に較べてC-C結合と反応しにくいために、高塩素置換されたダイオキシン類は低塩素化のダイオキシン類に較べOHラジカルと反応しにくく、紫外線による脱塩

素化反応により低塩素化に移行し、処理時間が不十分な場合は原水より低塩素化のダイオキシン類が増加するという欠点があった。とくに、ダイオキシン類が汚泥中に移行することを防ぐため汚水の原水に促進酸化処理法を適用すると、汚水原水にはOHラジカルに反応する物質が数多く存在するので反応時間が不十分になりやすい。本願発明は、汚水中に含まれるダイオキシン類やハロゲン化有機化合物を効果的に分解、除去する処理方法を課題として研究の結果、完成されたものである。

## 10 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の課題を解決する手段として、ダイオキシン類を含む汚水に紫外線照射処理を施した後、紫外線とオゾンとを併用した促進酸化処理法を用いて被処理水中のダイオキシン類を分解除去することを特徴とする汚水中のダイオキシン類除去方法を提供する。また、ダイオキシン類を含む汚水に紫外線照射処理を施した後、紫外線とオゾンと過酸化水素とを併用した促進酸化処理法を用いて被処理水中のダイオキシン類を分解除去することを特徴とする汚水中のダイオキシン類除去方法を提供する。汚水中に含まれるダイオキシンの種類や濃度等、汚水の状況によっては、前記汚水中のダイオキシン類除去方法を、ダイオキシン類を含む汚水に反復して施す。

## 20 【0006】

【発明の実施の形態】本発明にかかる汚水中のダイオキシン類除去方法について、実施形態例を挙げながら説明する。図1は本発明の基本的な実施形態を示すフローダイヤグラムである。

【0007】本発明は基本的に、処理しようとするダイオキシン類などのハロゲン化有機化合物を含む汚水に対し、まず、紫外線単独照射を行い、あらかじめハロゲン化有機化合物の脱塩素化反応を促進してOHラジカルと反応しやすい低塩素化物に移行させておいてから、紫外線とオゾンとを併用した促進酸化処理法を効果的に適用して、生成するOHラジカルによりダイオキシン類を分解除去するものである。

【0008】本発明において処理対象の汚水は、まず紫外線の照射を受け、含有するダイオキシン類の脱塩素化反応が促進され低塩素化される。使用する装置としては、従来型の紫外線照射装置、すなわち紫外線光源を被処理水中に浸漬する浸漬型UV処理装置を用いることができる。しかし、この型式のUV処理装置は、紫外線の吸収効率が高い一方、紫外線光源の接水部が汚水により汚れて紫外線照射効率が低下しやすく、照射効率の低下を防ぐために、しばしば光源の表面を洗浄しなければならないという欠点がある。

【0009】最近では、前記の欠点をなくするために流下膜方式を利用し、被処理水を膜状に拡げ、かつ紫外線の光源を被処理水とは非接触状態に保って、紫外線照射効率の低下を防止するUV-FF(UV-Fallin

g Film) 装置が開発され、本発明にも好ましく利用することができるようになった。本発明においても、後で詳しく説明する図2に例示したように、UV-FF装置にオゾン溶解槽を付設して被処理水に紫外線照射することができる。

【0010】本発明における被処理水の処理方式は、処理すべき被処理水の量、汚染物質の濃度や処理の難易等により、バッチ循環照射処理法、連続流通照射処理法、一部抜出循環照射処理法等を適宜に選択して適用することができる。紫外線の光源にとくに制限はないが、水処理に有効という観点から紫外線ランプを用いることが多く、なかでもエネルギー効率の高い低圧水銀ランプが好適である。また、紫外線とオゾンとの併用に加えて過酸化水素を併用してもよい。過酸化水素は、処理条件に合わせて直接被処理汚水に所要量を投入し、あるいはポンプ等により処理の進行に従って一定量づつを分割添加することもできる。

【0011】さらに実施形態例を示す図面を参照して本発明を具体的に説明する。図2には本発明に用いるUV-FF装置の一例として、本発明の研究に使用したものと同一構成の実験装置を模式的に示した。このUV-FF装置では、被処理水等の貯留に用いる貯留槽1中の被処理水をポンプ2によって供給口3から紫外線照射装置本体1内に送入して、筒状の流下壁4の上部に設けた溢流堰5から流下壁4の内側に沿って膜状に流下させ（いわゆる濡れ壁式）、流下壁筒4内の流下する被処理水膜6に触れないところに紫外線の光源7を取り付けて流下する被処理水膜6を照射する。紫外線照射を終えた被処理水は貯留槽1に戻される。貯留槽1は、処理の目的により、汚水を貯留し、あるいは汚水を循環して紫外線照射するための循環処理汚水を貯留するために使用する。紫外線照射を終えた被処理水はそのまま次工程の処理に、あるいは供給口3に循環して所要のレベルまで紫外線照射処理を施した後、次工程の処理にはいる。

【0012】さらに図2に例示の装置には、本発明を実施するためにポンプ8、オゾン溶解槽9、オゾン発生器10およびオゾン濃度計11が接続されている。そして、貯留槽1の被処理水をポンプ8によってオゾン溶解槽9に送り、オゾン発生器10で発生させたオゾンをオゾン溶解槽9中に導入して溶解させ、オゾンを溶解した被処理液を貯留槽1に循環することができる。この間、\*

\*一方では貯留槽1中の被処理水をポンプ2によって紫外線照射装置本体1内に送入、循環して紫外線照射を行うことによって、紫外線とオゾンとの併用による促進酸化処理を施すことができる。所要の紫外線照射時間および紫外線併用オゾン処理時間は、汚水中のダイオキシン類の種類や濃度によって異なるが、一般的には0.25～4時間程度である。

【0013】

【実施例】前記の図2に例示した装置を用いて本発明の効果を実験により確認したので、以下に具体的に説明する。

【0014】実施例1

飛灰中のダイオキシン類をトルエンで抽出した後、メタノール置換した抽出液を、BOD200mg/l、COD150mg/lの下水原水に添加したダイオキシン類濃度が70pg-TEQ（毒性等量）/Lの汚水を本発明の実施に供した。前記の汚水150リットルを貯留槽に入れ、1分当たり15リットルを供給口から装置本体に送り、溢流堰から円筒状の流下壁の内側に沿って膜状に流下させ、円筒内で流下膜に接触しない位置に取り付けた紫外線光源から流下する被処理水膜に紫外線を照射した。紫外線の光源には、30wの低圧水銀ランプ6本を環状に立てて配列した。

【0015】つぎに、紫外線照射を所定時間実施した後、紫外線・オゾン併用の促進酸化処理を行った。すなわち、引き続いて被処理水を循環して前記の紫外線照射を実施する一方、貯留槽中の被処理水をポンプを用いてオゾン溶解槽に送り、オゾン濃度が5g/Nm<sup>3</sup>以上のオゾン含有ガスを1時間当たり50～500リットルの流量で混合して貯留槽に戻した。このようにして、オゾン溶解槽では汚水中にオゾンが溶解し、かつ、紫外線照射によってオゾンがOHラジカルに転化され、ダイオキシン類に対し、紫外線・オゾン併用処理を進行させることができた。本実施例では紫外線単独処理を1時間実施した後、紫外線・オゾン併用処理を1時間実施した。処理結果を図3に示す。汚水中のダイオキシン類は、PCDDsおよびPCDFsがともに90%以上除去され全体としては93%以上の除去率であった。なお、図中の略語の意味は次の通りである。

【0016】

総DXNs : ダイオキシン類濃度

T4D : T4CDDs（四塩素化物ジベンゾパラダイオキシン類）

P5D : P5CDDs（五塩素化物ジベンゾパラダイオキシン類）

H6D : H6CDDs（六塩素化物ジベンゾパラダイオキシン類）

H7D : H7CDDs（七塩素化物ジベンゾパラダイオキシン類）

O8D : O8CDD（八塩素化物ジベンゾパラダイオキシン類）

T4F : T4CDFs（四塩素化物ジベンゾフラン）

P5F : P5CDFs（五塩素化物ジベンゾフラン）

H6F : H6CDFs（六塩素化物ジベンゾフラン）

H7F : H7CDFs (七塩素化物ジベンゾフラン)  
 O8F : O8CDF (八塩素化物ジベンゾフラン)  
 TEQ : 毒性等量

### 比較例1

紫外線単独処理を実施しないで、紫外線・オゾン併用処理を2時間実施した以外は、実施例1と同様の実験を実施し、同様の測定を行った。その結果を図4に示す。汚水中のダイオキシン類は、PCDDsが約93%の高い分解率を得たが、低塩素置換したPCDFsについては供給した原汚水に較べてむしろ増加する傾向であった。全体のダイオキシン分解率は約80%に止まっていた。

【0017】

【発明の効果】本発明を利用して、汚水に対し紫外線単独処理を行った後、紫外線・オゾン併用の促進酸化処理を施すことにより、紫外線照射によるダイオキシン類の低塩素化が促進され、続いて紫外線・オゾンの併用処理による、酸化力の強いOHラジカルによってダイオキシン類は効果的に酸化除去される。またダイオキシン類の分解に必要なオゾン注入量が減少し、経済的にも有利\*

\*である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基本的なフローダイヤグラム

【図2】本発明実施例に使用した装置を模式的に示した図

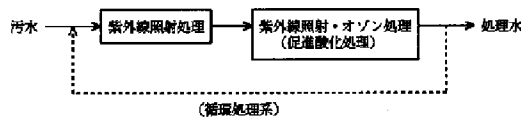
【図3】実施例1の測定結果

【図4】比較例1の測定結果

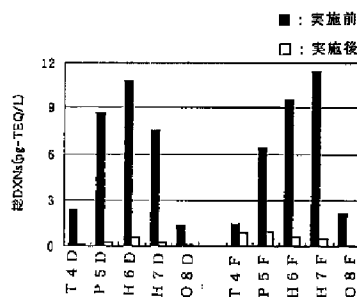
【符号の説明】

1: 貯留槽	2: ポンプ	3: 供給口
4: 流下壁	5: 溢流堰	6: 被処理水膜
7: 紫外線光源	8: ポンプ	9: オゾン溶解槽
10: オゾン発生器	11: オゾン濃度計	

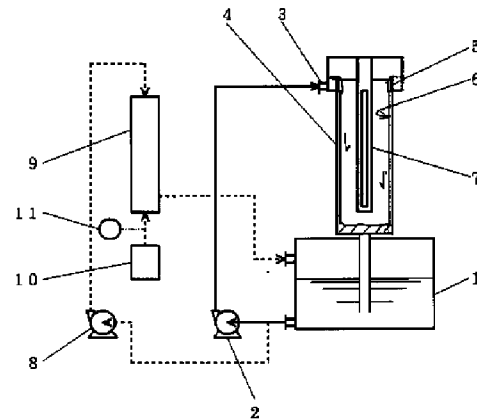
【図1】



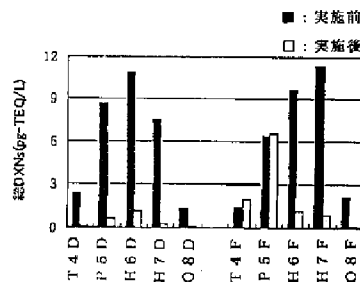
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D037 AA11 AB14 BA18 CA11 CA12  
4D038 AA08 AB14 BA02 BA04 BB07  
BB16  
4D050 AA12 AB19 BB02 BB09 BC09  
BD02 BD03 BD06